

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7806

(P2000-7806A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テマコード* (参考)       |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 8 J 9/00              | C E T | C 0 8 J 9/00  | C E T A 3 E 0 6 7 |
| B 2 9 C 61/06             |       | B 2 9 C 61/06 | 4 F 0 7 4         |
| B 6 5 D 71/08             |       | B 6 5 D 71/08 | A 4 F 2 1 0       |
| G 0 9 F 3/02              |       | G 0 9 F 3/02  | A                 |
| // B 2 9 K 25:00          |       |               |                   |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-171651

(22) 出願日 平成10年6月18日 (1998.6.18)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 山野 英雄

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 比留間 隆

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性発泡フィルム、ラベル及び被覆プラスチック容器

(57) 【要約】

【課題】 低温収縮性を有するとともに、リサイクル性に優れた熱収縮性フィルム、ラベル、及び容器を提供する。

【解決手段】 ビカット軟化点が60～95℃の範囲のポリスチレン系樹脂又はその組成物を少なくとも1方向に延伸してなり、比重が0.50～0.98の範囲であることを特徴とする熱収縮性発泡フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビカッ軟化点が 60～95℃の範囲のポリスチレン系樹脂又はその組成物を少なくとも 1 方向に延伸してなり、比重が 0.50～0.98 の範囲であることを特徴とする熱収縮性発泡フィルム。

【請求項 2】 スチレン系樹脂が、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ゴム強化スチレンアクリル共重合体、及び耐衝撃性ポリスチレン樹脂から選ばれてなることを特徴とする請求項 1 記載の熱収縮性発泡フィルム。

【請求項 3】 80℃の温水中に 10 秒浸漬した時の収縮率が、少なくとも 1 方向に 10%以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱収縮性発泡フィルム。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 記載の発泡フィルム表面に印刷を施し、さらに透明ベタ印刷層を設けるか、または請求項 2 記載のスチレン系樹脂からなる非発泡熱収縮性フィルムを積層することを特徴とする熱収縮性ラベル。

【請求項 5】 請求項 4 記載のラベルを熱収縮被覆した、比重 1.0 以上のプラスチック容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に好適な特性を有する熱収縮性発泡フィルム、および該フィルムに印刷を施した熱収縮性ラベル、並びに該ラベルを熱収縮被覆した容器に関する。

## 【0002】

【従来技術とその課題】収縮包装や収縮結束包装、あるいはプラスチック容器の収縮ラベル、キャップシールなどに広く利用される熱収縮性フィルムの材質としては、ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) が最もよく知られている。これは、PVC から製造された熱収縮性フィルムが、機械強度、剛性、光学特性、収縮特性等の実用特性、及びコスト性も含めて、消費者の要求を比較的広く満足するからである。

【0003】しかしながら、PVC は廃棄後の燃焼時に発生する塩化水素ガスに伴う廃棄物処理の問題等があることから、PVC 以外の材料からなる熱収縮性フィルムが要望されていた。

【0004】このような現状に対し、スチレンーブタジエンブロック共重合体等のスチレン (PS) 系樹脂や、ポリエチレンテレフタレート (PET) 系樹脂からなる熱収縮フィルムが開発され、広く使用され始めている。

【0005】ところが、特に PET ボトルに代表される比重 1.0 以上のプラスチック容器のラベルや結束包装に使用する場合には、再利用 (リサイクル) 対応の観点から、不具合が指摘されていた。すなわち、容器自体をリサイクルするにあたり、ラベル等の他素材を選別する方法として、容器を粉砕後水中で比重差により分離する方法が検討されており、上記 PS 系樹脂又は PET 系樹

脂からなる収縮フィルムにおいては、比重が 1.0 を越えるため、容器本体の素材と比重差によって分離することが困難という問題がある。

【0006】特開昭 49-50072 号には、熱収縮性ポリスチレン系収縮シート (フィルム) が開示されているが、このようなフィルムでは収縮させるのに 100℃以上の温度が必要であり、プラスチック容器に被覆しようとする容器が熱変形するという問題がある。

【0007】また、特開昭 61-25834 号には、耐薬品性等の改良を目的として、発泡層と非発泡層フィルムからなる積層フィルムが提案されているが、上記と同様に低温収縮性の点で好ましくない。

【0008】さらには、低温収縮性を改良したポリスチレン系発泡シートとして、特開昭 62-27439 号にスチレンアクリル共重合体を用いた発泡シートが提案されており、このようなフィルムは確かに低温収縮性に優れているが、耐破断性や剛性に劣るという問題がある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】以上のような問題点に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、上記問題点解消できる熱収縮性発泡フィルム、ラベル及び被覆プラスチック容器を見出したものであって、本発明の要旨とするところは、ビカッ軟化点が 60～95℃の範囲のポリスチレン系樹脂又はその組成物を少なくとも 1 方向に延伸してなり、比重が 0.50～0.98 の範囲であることを特徴とする熱収縮性発泡フィルムにあり、上記スチレン系樹脂としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ゴム強化スチレンアクリル共重合体、及び耐衝撃性ポリスチレン樹脂から選ばれてなることが好ましく、また、80℃の温水中に 10 秒浸漬した時の収縮率が、少なくとも 1 方向に 10%以上であることが好ましく、さらには上記の発泡フィルム表面に印刷を施し、さらに透明ベタ印刷層を設けるか、または上記のスチレン系樹脂からなる非発泡熱収縮性フィルムを積層してなる熱収縮性ラベル、このラベルを熱収縮被覆した、比重 1.0 以上のプラスチック容器にある。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するポリスチレン系樹脂は、工業的な入手のしやすさも考慮し、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ゴム強化スチレンアクリル共重合体、耐衝撃性ポリスチレン樹脂から選ぶことが好ましく、さらには実質的にゴム強化されたポリスチレン系樹脂であれば使用することができる。これらの例としては、上記 3 種以外には、エチレンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体 (SIS)、水添スチレンーブタジエンブロック共重合体 (SEBS)、水添スチレンーイソプレンブロック共重合体 (SEPS)、アクリロニトリルーブタジエンースチレンブロック共重合体 (ABS) 等が挙げられる。

【0011】上記スチレン-ブタジエンブロック共重合体としては、ポリスチレンセグメントとポリブタジエンを有するブロック共重合体であれば、構造は特に限定されない。ブロック共重合体全体の構造としては、例えば直線型、星型等がある。また、各ブロックセグメントの構造としては、例えば完全対称ブロック、非対称ブロック、テトラブロック、テーパーブロック、ランダムブロック等がある。また、共重合組成比、ブロック共重合の構造および各ブロック部分の構造、分子量、重合方法の異なるブロック共重合体が2種類以上配合されているものでよい。市販商品では、旭化成工業(株)製「アサフレックス」、電気化学工業(株)製「クリアレン」、フィッリップス石油社製「K-レジン」等が挙げられる。

【0012】また、ゴム強化スチレンアクリル共重合体としては、スチレンとアクリル酸モノマー共重合体マトリックス中に、表面グラフト重合し、かつマトリックスと屈折率を合わせたスチレン-ブタジエンゴム粒子を分散させた樹脂が挙げられる。市販商品では、旭化成工業(株)製「ポリスチレンSD」、大日本インキ工業(株)製「クリアバクト」等が例示される。さらには、非ゴム強化のスチレン-アクリルスチレン共重合体(例えば、旭化成工業(株)製「ポリスチレンSC」)に、ブタジエンブロック共重合体をブレンドした組成物も、ゴム強化スチレンアクリル共重合体と見なすことができる。

【0013】耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)とは、ポリスチレンマトリックス中に、表面グラフト重合したポリブタジエンを分散させた樹脂をいう。市販商品としては、三菱化学(株)製「ダイヤレックス」シリーズ、旭化成工業(株)製「ポリスチレン」シリーズ、三井化学(株)製「トーボレックス」シリーズの中に種々のグレードがある。

【0014】また、以上のポリスチレン系樹脂を2種以上ブレンドして用いても構わない。ポリスチレン系樹脂のMFR(200℃ 5Kg)は、0.5~10.0、好ましくは1.0~4.0が望ましい。MFRが0.5未満では、熔融押出の生産性が低下し、10.0を越えると、発泡加工や延伸加工が困難になる。

【0015】また、ポリスチレン系樹脂の引張り弾性率(射出ダンベル片)は140~250Kg f/mm<sup>2</sup>であることが好ましい。140Kg f/mm<sup>2</sup>未満では、収縮フィルムに必要な剛性が得られ難く、2次加工工程での作業性が低下したり、収縮工程でしわ入りが発生し易くなる。250Kg f/mm<sup>2</sup>を越えるものでは、ゴム量が少なすぎ、フィルムの耐破断性が低下する傾向にある。好適なゴム量の範囲は3~30重量%、より好ましくは8~25重量%である。ゴム組成は、SBSのように共重合されても良いし、ゴム強化スチレンアクリル共重合体や耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)のよう

に、粒子がグラフト重合されてもよく、単なる分散で効果を発揮することもある。また、弾性率を上げるために、無機フィラーを添加しても構わない。

【0016】本発明においては、使用するポリスチレン系樹脂において、単一重合体のポリスチレン樹脂では100℃以上であるビカット軟化点が、60~95℃の範囲であることが極めて重要である。60℃未満では、保存中にフィルムが収縮するいわゆる自然収縮のトラブルが発生し易く、95℃を越えるものでは低温収縮性が得られない。ここで、ビカット軟化点の測定方法はJIS-K7206 A法(1Kg)に準拠して測定した数値である。自然収縮は、用途にも依存するが、概ね30℃×30日、または40℃×7日間で、収縮率が3.0%以下、好ましくは、2.0%以下にする必要がある。

【0017】ビカット軟化点は、ポリスチレン系樹脂に低Tgモノマーをランダム(またはテーパー)共重合するか、可塑剤を添加することで調整できる。スチレンにランダム共重合されるモノマーとしては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエンや、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル系モノマーが好適に用いられる。また、可塑剤としては、以下のものを例示できる。

【0018】①: ジオクチルセバケート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート等の脂肪族エステル系可塑剤、

②: ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等の芳香族エステル系可塑剤、

③: ポリ(1,4-エチレンアジペート)、ポリ(1,4-エチレンサクシネート)等の脂肪族ポリエステル系可塑剤、またはポリエステルエーテル系可塑剤

④: トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤。

【0019】スチレン-ブタジエンブロック共重合体では、スチレンセグメントの中にブタジエンをランダム共重合する以外に、構造上スチレンセグメントとブタジエンセグメントの相溶性を上げることににより、ビカット軟化点を下げることができる。一方、市販のゴム強化スチレンアクリル共重合体(例えば、旭化成工業(株)製「SD」、大日本インキ工業(株)製「クリアバクト」)は、スチレンとメチルメタクリレートの主成分モノマー以外に、コモノマーとしてブチルアクリレートを用いることににより、ビカット軟化点を下げている。

【0020】また、HIPSを使用する場合には、ビカット軟化点を低下させるために、可塑剤を添加することが最も望ましい。上記内容のポリスチレン系樹脂には、必要に応じ、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、加

工安定剤、帯電防止剤、滑剤、無機フィラー、顔料（特に白顔料である酸化チタン）等を添加しても構わない。

【0021】本発明の発泡フィルムは各種製法により製造できるが、上記ポリスチレン系樹脂又はその組成物を用いて、発泡剤とともに押出機内に供給し溶融押出する方法が生産性が良好で好ましい。

【0022】上記発泡剤には、通常樹脂加工で用いられる熱分解型発泡剤や揮発性発泡剤を用いることができる。熱分解型発泡剤としては、炭酸アンモニウム、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミンを、揮発性発泡剤としては、プロパン、ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン等の低級アルカンやジクロロジフロロメタン、テトラフロロエタン、トリクロロフロロメタン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素、および二酸化炭素や窒素を用いることができる。また、金属酸化物等の発泡助剤や、珪酸カルシウム等の気泡調整剤を用いることも可能である。

【0023】ここで、熱収縮性発泡フィルムの比重を0.50~0.98になるように、発泡剤の添加量および押出条件を調整することが、極めて重要である。比重の測定方法は、JIS-K7112に準拠して、浮沈法によって測定した数値である。比重が0.50未満では、熱収縮性フィルムに必要な剛性や機械強度が得られず、0.98を越えるものでは、比重分離が困難になる。発泡剤の添加量は、樹脂や発泡剤の種類、押出条件に依存するが、0.5~5重量部の範囲で好適に使用できる。

【0024】押出されたフィルムは、インフレーション法、チューブラー法、テンター法等により、延伸加工が施される。延伸温度は、概ねビカット軟化点からビカット軟化点+30℃の範囲で、延伸倍率は、少なくとも1方向に1.2~10.0倍、好ましくは1.5~7.5倍、より好ましくは2.0~5.5倍の範囲で決められる。生産性、外観精度、収縮率制御の観点で最も好ましく推奨される延伸法は、テンターを用いた逐次2軸延伸法である。

【0025】本発明の熱収縮性発泡フィルムは、80℃の温水中に10秒浸漬した時の収縮率が、少なくとも1方向に10%以上であることが好ましく、10%未満では、プラスチック容器に被覆した場合、形状にも依存するが、収縮後のタイト感が得られ難い。

【0026】延伸後のフィルムの厚みは、用途等により異なるが、10~500μm、好ましくは20~100μmで調整される。以上のように成形加工された熱収縮性発泡フィルムは、必要に応じ印刷・製袋加工がなされ、熱収縮性ラベルにされる。

【0027】非発泡の熱収縮性ラベル用途においては、インキ層が外部との摩擦によって脱落することを防止するため、フィルムの裏面に印刷が行われ、フィルム本体が印刷保護層として機能する。ところが、本発明の熱収

縮性フィルムにおいては、発泡加工によりフィルムの透明性が損なわれているため裏面印刷を行うことができない。

【0028】そこで、本発明においては、表面に印刷を施した上に、印刷保護層として、透明ベタ印刷層を設けるか、スチレン系樹脂からなる非発泡延伸フィルムを積層することが望ましい。用途によっては、表印刷のみ行い、保護層を設ける必要がない場合もある。透明ベタ印刷層のインキとしては、通常の顔料を含まないインキバインダー（例えばアクリル系、塩酢ビ系、シリコン系、セルロース系等）を用いることができる。また、積層する非発泡熱収縮性フィルムは、例示したポリスチレン系樹脂であれば異種でも構わないが、熱収縮特性に近いものが望ましい。熱収縮特性が大きく異なると、熱収縮時にカールやしわが発生しやすい。積層の方法としては、ウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤を用いるドライラミネート法が最も推奨される。非発泡熱収縮性フィルムの厚みは、適宜決められるが、発泡フィルムと同等か、やや薄い方が、加工上、機能上好ましい。

【0029】また、印刷加工後インキに含まれる無機顔料等によって、ラベルの比重が1.0を越えていないことが重要である。1.0を越える場合には、熱収縮性フィルムの比重を減ずるか、印刷法を変更する必要がある。

【0030】以上のように印刷後製袋加工された熱収縮性ラベルは、比重が1.0以上のプラスチック容器に被覆される。比重が1.0以上のプラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。また、プラスチック容器の形態としては、ボトル、トレー、弁当箱、総菜容器、乳製品容器等が代表的に上げられる。

【0031】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例に示す測定値および評価は次のように行った。ここで、フィルムの引取り（流れ）方向をMD、その直交方向をTDと記載する。

【0032】1) ビカット軟化点

原料樹脂の射出試験片を用い、JIS-K7206 A法（1Kg）に準拠して測定した。

【0033】2) 比重

フィルムを2mm×7mmに切り出し、JIS-K7112に準拠して、浮沈法によって測定した。

【0034】3) 熱収縮率

フィルムを、MD100mm、TD100mmの大きさに切り取り、80℃の温水バスに10秒間浸漬しTD収縮量を測定した。熱収縮率は、収縮前の原寸に対する収

縮量の比率を%値で表示した。

【0035】4) 自然収縮率

フィルムを、MD50mm、TD1000mmの大きさに切り、40℃で1週間恒温槽に静置した後、TD収縮率を測定した。熱収縮率は、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

【0036】5) リサイクル性

各フィルムからなるラベルを容量1.5リットルの丸形PETボトル(比重1.35)に装着した後、粉碎機で粉碎した後、水槽に浸漬しボトル本体粉碎物とラベル粉10 砕物との分離が完全なものを○、分離が不十分なものを×とした。

【0037】[実施例1、2 比較例1、2]ピカット\*

表1

|                 | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例2 |
|-----------------|------|------|------|------|
| 発泡剤添加量<br>(重量部) | 6.2  | 1.2  | 0.6  | 0.05 |
| 比 重             | 0.32 | 0.60 | 0.94 | 1.02 |
| 熱収縮率<br>(%)     | 27   | 34   | 41   | 45   |
| リサイクル性          | ○    | ○    | ○    | ×    |
| 総合判定            | ×    | ○    | ○    | ×    |

【0039】表1から本発明の範囲である実施例1、2については熱収縮性やリサイクル性に優れていることが判る。これに対して比重が小さすぎる比較例1については、リサイクル性は優れているが、剛性や機械強度が得られなかった。また、比重が大きすぎる比較例2はリサイクル性に劣ることが判る。

【0040】つぎに、実施例1に示した熱収縮性フィルムを用い、表面に格子目の印刷を行い、さらにアクリル系のOPニスで印刷面に3μm厚のメジウム印刷を行った。この熱収縮性フィルムを折径130mm、長さ80mmのスリーブ状に製袋し、熱収縮性ラベルとした。このラベルの比重は、0.62であった。ラベルを1.5リットル容量の丸形PET容器(比重1.35)に装着し、90℃設定の蒸気シュリンカーに20秒でコンベア※

\* 軟化点が78℃である旭化成工業(株)製ポリスチレン系樹脂「SS-700-2」(SDシリーズ)にジニトロソペンタメチレンテトラミン(三協化成(株)製「セルマイクA」)を添加量を種々変化させてドライブレンドし、先端にニーディングデバイスを有するフルフライントスクリーを備えた90mm径の単軸押出機(三菱重工(株)製)に供し、口金温度を200℃に設定したTダイより熔融押出した。しかる後に、三菱重工(株)製フィルムテンターを用い、延伸温度92℃でTDに3倍延伸した。フィルム厚みはいずれも70μmとした。測定、評価結果を表1にまとめた。

【0038】

【表1】

※上を通過させた。外観良好なラベル被覆PET容器を得ることができた。

【0041】[実施例3、4 比較例3、4]ポリスチレン系樹脂としてHIPS(三菱化学(株)製「ダイヤレックスHT-516」)を選択し、可塑剤未添加のものと、可塑剤としてジオクチルフタレート(DOP)を使用し、その添加量を種々変化させて添加し2軸押出機でコンパウンドしたものを準備した。発泡剤をフロンド(デュポン社製)に変更しメタリングゾーンに約1.0重量部圧入する以外は、実施例1と同様の方法により、熱収縮性フィルムを得た。測定、評価結果を表2に示した。

【0042】

【表2】

9  
表2

|                 | 比較例3 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例4 |
|-----------------|------|------|------|------|
| 可塑剤添加量<br>(重量部) | —    | 2.5  | 6.5  | 9.5  |
| ビカット軟化点<br>(℃)  | 105  | 92   | 73   | 51   |
| 比重              | 0.78 | 0.71 | 0.74 | 0.85 |
| 熱収縮率<br>(%)     | 0    | 11   | 58   | 62   |
| 自然収縮率<br>(%)    | 0.0  | 0.1  | 1.5  | 15.4 |
| リサイクル性          | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 総合判定            | ×    | ○    | ○    | ×    |

【0043】表2から本発明の範囲である実施例3、4については熱収縮性、自然収縮性、リサイクル性に優れていることが判る。これに対してビカット軟化点が大きい比較例3については、自然収縮性、リサイクル性は優れているが、熱収縮性に劣ることが判る。また、ビカット軟化点が小さすぎる比較例4は自然収縮性に劣る\*

\*ことが判る。

【0044】

20 【発明の効果】本発明によれば、低温収縮性を有するとともに、リサイクル性に優れた熱収縮性フィルム、ラベル、及び容器を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 K 105:02

105:04

B 2 9 L 9:00

C 0 8 L 25:04

Fターム(参考) 3E067 BA03A BA10A BA24A BB14A  
BB17A BB18A BB25A CA01  
CA30 EC28 EE02 EE04 EE32  
FB01

4F074 AA13B AA32 AA33 AD11  
AG02 BA16 BA53 CA22 CC02Y  
CC02Z CE02 CE43 DA22  
DA33

4F210 AA13 AE01 AG01 AG20 AH55  
RA03 RC02 RG04 RG23 RG27  
RG43